

(11)Publication number : 2002-190272  
(43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.Cl.

H01J 49/10  
G01N 27/62

(21)Application number : 2000-388665  
(22)Date of filing : 21.12.2000

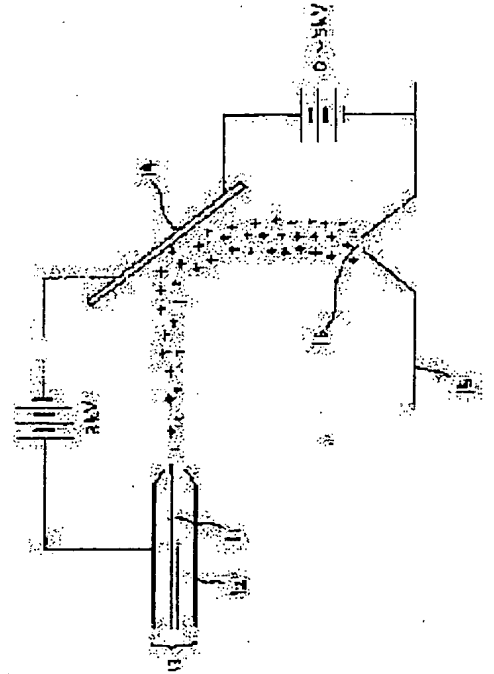
(71)Applicant : JEOL LTD  
(72)Inventor : FUJIMAKI SUSUMU

(54) ELECTRON-SPRAY ION SOURCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrospray ion source which is capable of realizing high performance mass spectrometry by desolvating charged drops without heating while cooling the desolvating chamber atomized gas or charged drops.

SOLUTION: The electrospray ion source comprises an atomizing nozzle to which atomized gas is supplied and a high voltage is applied, a conductive plate facing the atomizing nozzle with a prescribed angle, a counter electrode facing the conductive plate with a prescribed angle. Here, liquid drops atomized with the atomizing nozzle are collided against the conductive plate, then is reached to an orifice on the counter electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the conductor which accomplishes the atomization nozzle to which atomization gas was supplied and the high voltage was impressed, this atomization nozzle, and a predetermined include angle, and counters — a plate — this — a conductor — the drop which was equipped with the counterelectrode which accomplishes a plate and a predetermined include angle and counters, and made atomize with said atomization nozzle — said conductor — the electrospray ion source characterized by making it collide with a plate and making it make the orifice on said

counterelectrode reach after an appropriate time.

[Claim 2] Said atomization gas is the electrospray ion source according to claim 1 characterized by being cooled.

[Claim 3] said atomization nozzle and said conductor — the electrospray ion source according to claim 1 or 2 characterized by establishing the predetermined potential difference between plates.

[Claim 4] said conductor — claims 1 and 2 characterized by establishing the predetermined potential difference between a plate and said counterelectrode, or the electrospray ion source given in three.

[Claim 5] said atomization nozzle and said conductor — claims 1, 2, and 3 characterized by the ability of the include angle with a plate to accomplish to carry out adjustable, or the electrospray ion source given in four.

[Claim 6] said conductor — claims 1, 2, 3, and 4 characterized by the ability of the include angle of a plate and said counterelectrode to accomplish to carry out adjustable, or the electrospray ion source given in five.

[Claim 7] said conductor — claims 1, 2, 3, 4, and 5 characterized by cooling the plate, or the electrospray ion source given in six.

[Claim 8] said conductor — claims 1, 2, 3, 4, and 5 characterized by heating the plate, or the electrospray ion source given in six.

[Claim 9] said conductor — claims 1, 2, 3, 4, 5, 6, and 7 characterized by the ability to vibrate a plate ultrasonically, or the electrospray ion source given in eight.

---

[Translation done.]

#### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

#### DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the cold electrospray ion source characterized by making a sample ionize at low temperature especially about the electrospray ion source used by the mass spectrometry.

[0002]

[Description of the Prior Art] The phenomenon which the liquid of electrical conductivity placed into strong electric field sprays automatically from the point of a capillary tube according to an operation of electric field was called electrospray, and was known for many years. The phenomenon of this electrospray is applied to the mass analysis of a solution sample, and it came to be widely used as the electrospray ion source the first half of the 1980s.

[0003] Drawing 1 shows the conventional electrospray ion source. One is solution sample sources of supply, such as liquid chromatograph (LC) equipment and a liquid dispenser, among drawing. The solution sample (for example, LC mobile phase) of the solution sample source of supply 1 is sent to the capillary tube-like capillary tube 2 with the pump which is not illustrated. This capillary tube 2 is made from the metal, and is 150-250 micrometers in the bore of 30-100 micrometers, and outer diameter. The solution sample sent to the capillary tube 2 is driven according to LC pump or capillarity, is sucked up inside a capillary tube 2, and reaches to the point of this capillary tube 2.

[0004] Between the capillary tube 2 and the counterelectrode 4 of a mass spectroscope 3, the high voltage of several kV is impressed and strong electric field are formed. In an operation of this electric field, electrostatic atomization of the solution sample in a capillary tube 2 is carried out to the space between a capillary tube 2 and a counterelectrode 4 under atmospheric pressure, it serves as an electric charge drop, and is distributed in atmospheric air. The flow rate of the solution sample at this time is per minute one to 10 microliter. Since the electric charge drop generated at this time is the charged particle which solvent molecules gathered for the surroundings of a sample molecule, and became cluster-like, if it applies heat and makes a solvent molecule evaporate, it can be used only as the ion of a sample molecule.

[0005] As an approach of making sample ion from an electric charge drop The nitrogen gas heated at about 70 degrees C is supplied to the space between a capillary tube 2 and a counterelectrode 4. There is the radiant heat or a method of making the solvent of an electric charge drop evaporate by heat conduction by carrying out electrostatic atomization of the electric charge drop there by heating the sampling orifice 5 prepared in the approach of making the solvent of a drop evaporating, and the counterelectrode 4 of a mass spectroscope 3 at about 80 degrees C. These approaches are called ion evaporation.

[0006] The sample ion generated by ion evaporation is incorporated inside a mass spectroscope 3 from the sampling orifice 5 prepared in the counterelectrode 4. In order to introduce the sample ion under atmospheric pressure into the vacuum mass spectroscope 3, a differential-pumping wall is constituted. That is, the partition surrounded by the sampling orifice 5 and the skimmer orifice 6 is exhausted by about 200Pa with the rotary pump (RP) which is not illustrated. Moreover, the partition surrounded by the skimmer orifice 6 and the septum 7 is exhausted by about 1Pa with the turbo molecular pump (TMP) which is not illustrated. And the latter part of a septum 7 is exhausted by about 10 - 3Pa by TMP, and the mass analysis section 8 is placed.

[0007] Moreover, the ring lens 9 for preventing diffusion of sample ion is placed, and when sample ion is a cation and a forward electrical potential difference and sample ion are anions, a negative electrical potential difference is impressed to the partition of the low vacuum surrounded by the sampling orifice 5 and the skimmer orifice 6. Moreover, the ion guide 10 for leading sample ion to the mass analysis section 8 is put on the partition of the medium vacuum surrounded by the skimmer orifice 6 and the septum 7, and high-frequency voltage is impressed to it.

[0008] Although not illustrated by drawing 1, moreover, in the latest system Since it enables it to correspond also to the sample of the large flow rate for 10 - 1000 microliter/, such as a mobile phase of LC The sample solution of the large flow rate of ten or more microliter which forms sheath tubing which can pass atomization gas in the perimeter of a capillary tube 2, and cannot be atomized only by the electric-field force. The electrospray ion source new type constituted so that it might be made to atomize compulsorily and completely according to the force of atomization gas has also appeared.

[0009] The description of the electrospray ion source is in the point that it is the very soft ionizing method apply high temperature or do not make a high energy particle collide, on the occasion of ionization of a sample molecule. Therefore, it can ionize easily as multicharged ion, without destroying most strong polar biopolymers of a peptide, protein, a nucleic acid, etc. Moreover, since it is multicharged ion, molecular weight is able to measure with a mass spectroscope with at least 10,000 or more comparatively small things.

[0010] However, even if it was the very soft ionizing method like the electrospray ionizing method, the example of the sample that the

molecular structure of sample ion will be destroyed in the case of ionization came to be reported recently. It is the example of the supermolecule compound equipped with advanced order by the self-assembly of transition metal complexes, such as a huge organometallic complex, for example, platinum etc., for example. These metal complexes are unstable also to ionization by the electrospray which is the soft ionizing method only to the impact and heat of ion, and destruction of the molecular structure breaks out in the case of ion evaporation. [0011] In order to solve this problem, atomization gas, a deliquoring chamber of a drop, etc. which are supplied to the electrospray ion source were cooled with refrigerants, such as liquid nitrogen, and the electrospray ion source new type avoided as much as possible was developed [ that heat joins sample ion in the case of ionization, and ] recently (JP,2000-285847,A). This approach was called the cold electrospray ionizing method, and measurement of the precise mass numbers, such as the above unstable self-assembly organometallic complexes, was attained for the first time by this approach.

[0012]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Whatever the description of such the cold electrospray ion source may be called, it cools atomization gas, the deliquoring chamber of an electric charge drop, etc. with refrigerants, such as liquid nitrogen, and it is in the place avoided as much as possible about heat joining sample ion. However, while many solvent molecules are left in the electric charge drop containing ion as a result and sufficient desiccation of an electric charge drop has not been obtained by it, the situation where an electric charge drop is incorporated by the orifice of a counterelectrode will occur.

[0013] Generally, high sensitivity mass analysis cannot be desired in a drop with inadequate deliquoring (solvent removal). Therefore, in the conventional electrospray ion source, in order to perform high sensitivity mass analysis, the electric charge drop was heated quietly as mentioned above, ion evaporation was mainly generating ion, but since atomization gas, the deliquoring chamber of a drop, etc. were cooled in the case of the cold electrospray ion source, there was a problem of the ability not to make ion evaporation perform effectively.

[0014] It is in this invention being made in view of the point mentioned above, and deliquoring-izing the purpose, without completely heating an electric charge drop, with atomization gas, the deliquoring chamber of an electric charge drop cooled, etc., and offering the electrospray ion source which makes high sensitivity mass analysis possible.

[0015]

[Means for Solving the Problem] In order to attain this purpose, the electrospray ion source concerning this invention the conductor which accomplishes the atomization nozzle to which atomization gas was supplied and the high voltage was impressed, this atomization nozzle, and a predetermined include angle, and counters — with a plate this — a conductor — the drop which was equipped with the counterelectrode which accomplishes a plate and a predetermined include angle and counters, and was made to atomize with said atomization nozzle — said conductor — it is made to collide with a plate and is characterized by making it make the orifice on said counterelectrode reach after an appropriate time.

[0016] Moreover, said atomization gas is characterized by being cooled.

[0017] moreover, said atomization nozzle and said conductor — it is characterized by establishing the predetermined potential difference between plates.

[0018] moreover, said conductor — it is characterized by establishing the predetermined potential difference between a plate and said counterelectrode.

[0019] moreover, said atomization nozzle and said conductor — it is characterized by the ability of the include angle with a plate to accomplish to carry out adjustable.

[0020] moreover, said conductor — it is characterized by the ability of the include angle of a plate and said counterelectrode to accomplish to carry out adjustable.

[0021] moreover, said conductor — it is characterized by cooling the plate.

[0022] moreover, said conductor — it is characterized by heating the plate.

[0023] moreover, said conductor — it is characterized by the ability to vibrate a plate ultrasonically.

[0024]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained with reference to a drawing. Drawing 2 shows one example of the electrospray ion source concerning this invention. 11 in drawing is a capillary tube which lets the sample solution pass. The sheath tubing 12 for letting atomization gas pass is formed in the perimeter of a capillary tube 11, and the atomization nozzle 13 is constituted together with a capillary tube 11. Inert gas, such as nitrogen gas and carbon dioxide gas, is used for atomization gas.

[0025] In order not to destroy the molecular structure of an unstable sample by heat, as for these atomization gas, to be beforehand cooled by low temperature is desirable. Therefore, liquid nitrogen, a liquefied carbon dioxide, etc. are used as the source of gas.

[0026] the conductor made by the stainless steel which only the predetermined include angle was made to incline to the atomization nozzle 13 ahead [ of the atomization nozzle 13 ], and was arranged in it — the plate 14 is placed. the atomization nozzle 13 and a conductor — between plates 14, the about 3kV potential difference usually prepares — having — the conductor from the atomization nozzle 13 — it is constituted so that the electrostatic atomization of the sample solution may occur toward a plate 14. moreover, a conductor — the counterelectrode 15 of a mass spectroscopy is arranged in the direction to which only the predetermined include angle inclined to the sense on which the plate 14 was put a conductor — between the plate 14 and the counterelectrode 15, the about 0-5kV potential difference is usually established. Moreover, the sampling orifice 16 for incorporating sample ion in a mass spectroscopy is carrying out opening near the core of a counterelectrode 15. Many of these units are placed into the cooled deliquoring chamber which is not illustrated.

[0027] The electrospray ion source of this invention with such a configuration operates as follows. first, the conductor which the electric charge drop by which electrostatic atomization was carried out made only the predetermined include angle incline to the atomization nozzle 13, and has been arranged by the operation of low-temperature atomization gas and electric field from the atomization nozzle 13 — a plate 14 — turning — flying — a conductor — it is ground by colliding with a plate 14. Thereby, a sample solution drop changes to a more detailed electric charge drop, and is urged to advance of deliquoring-izing (solvent removal). the conductor after most electric charge drops which had the solvent molecule removed are in the condition of only sample ion — it flies toward the counterelectrode 15 which only the predetermined include angle was made to incline to a plate 14, and has been arranged, and is incorporated in a mass spectroscopy from the sampling orifice 16 prepared near the core of a counterelectrode 15. Consequently, since removal of a solvent molecule is advancing in spite of the electrostatic atomization in low temperature, high sensitivity mass analysis can be made to perform.

[0028] In addition, to this invention, various deformation is possible. for example, the atomization nozzle 13 and a conductor — the include angle with a plate 14 to accomplish, and/or a conductor — the include angle of a plate 14 and a counterelectrode 15 to accomplish may be constituted so that it can carry out adjustable to arbitration. Thereby, fine adjustment of the flight direction of sample ion is attained, and can raise the incorporation effectiveness of the sample ion to the sampling orifice 16.

[0029] moreover, the conductor which makes an electric charge drop collide — the plate 14 may be beforehand cooled by low temperature. thereby — an unstable sample — a conductor — the conductor at the time of colliding with a plate 14 — the impact by the heat of a plate 14 can be suppressed.

[0030] moreover, the conductor which makes an electric charge drop collide — the plate 14 may be beforehand heated by moderate temperature. thereby — a conductor — \*\*\*\*\* of the spray liquid with which the front face of a plate 14 is covered removes — having — a conductor — the front face of a plate 14 can always be maintained at clarification. an electric charge drop — a conductor — since the ion on the actual front face of a collision where the time amount which collides with a plate 14 is very short (ion which participates in a collision) is a fraction, there is little effect of the pyrolysis of a sample, the discharge of the generated sample ion, etc. by collision.

[0031] moreover, the conductor which makes an electric charge drop collide — the plate 14 may be constituted so that it can be made to vibrate ultrasonically. Thereby, on the occasion of the collision of an electric charge drop, the efficiency of comminution of an electric charge drop can be raised.

[0032]  
[Effect of the Invention] As stated above, according to the electrospray ion source of this invention the conductor which accomplishes the atomization nozzle to which atomization gas was supplied and the high voltage was impressed, this atomization nozzle, and a predetermined include angle, and counters — a plate — this — a conductor, since it had the counterelectrode which accomplishes a plate and a predetermined include angle and counters the electric charge drop made to atomize with said atomization nozzle — said conductor — it became possible by making it collide with a plate and grinding to promote deliquoring-ization (solvent removal) of an electric charge drop in the state of low temperature. Consequently, it became possible to make a mass spectroscopy incorporate the electric charge drop which hardly contains a solvent molecule, and it became possible to analyze the mass number of ion by high sensitivity.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the conventional electrospray ion source.

[Drawing 2] It is drawing showing one example of the electrospray ion source concerning this invention.

[Description of Notations]

1 ... a solution sample source of supply and 2 ... a capillary tube and 3 ... a mass spectroscopy and 4 ... a counterelectrode and 5 ... a sampling orifice and 6 ... a skimmer orifice and 7 ... a septum and 8 ... the mass analysis section and 9 ... a ring lens and 10 ... an ion guide and 11 ... a capillary tube and 12 ... sheath tubing and 13 ... a atomization nozzle and 14 ... a conductor — a plate and 15 — ... a counterelectrode and 16 — ... a sampling orifice.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

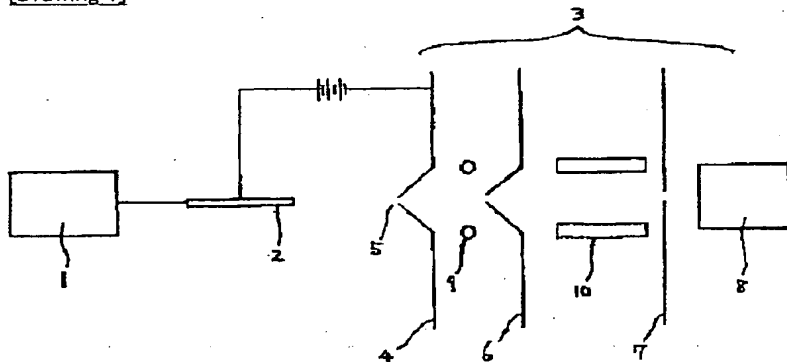
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

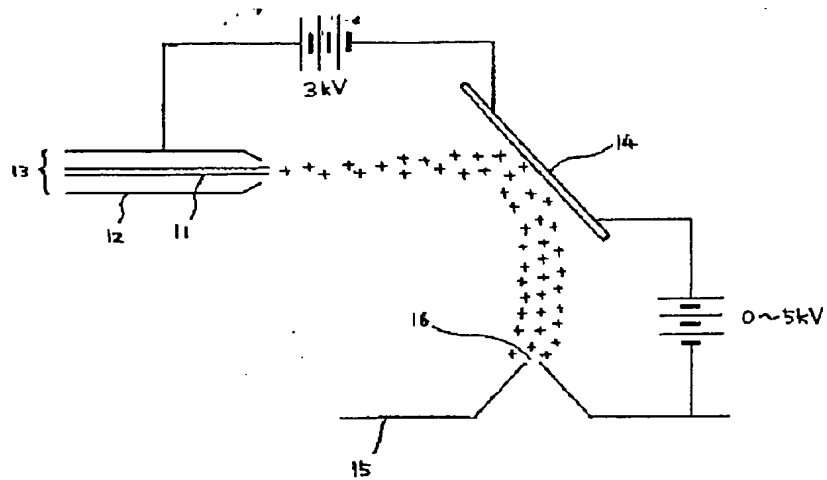
---

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-190272

(P2002-190272A)

(43) 公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 J 49/10

H 0 1 J 49/10

5 C 0 3 8

G 0 1 N 27/62

G 0 1 N 27/62

C

X

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-388665(P2000-388665)

(22) 出願日 平成12年12月21日(2000.12.21)

(71) 出願人 000004271

日本電子株式会社

東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号

(72) 発明者 藤巻 奨

東京都昭島市武蔵野3丁目1番2号 日本

電子株式会社内

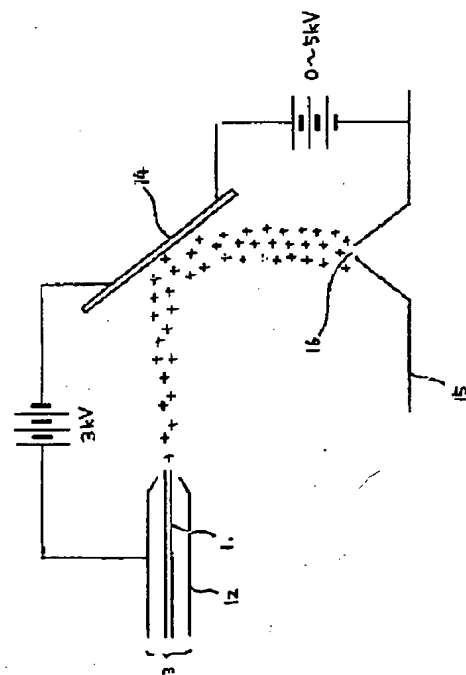
Fターム(参考) 5C038 GC02 GH05

(54) 【発明の名称】 エレクトロスプレー・イオン源

(57) 【要約】

【課題】霧化ガスや荷電液滴の脱溶媒チャンバーなどを冷却したまま、荷電液滴を全く加熱することなく脱溶媒化して、高感度質量分析を可能にするエレクトロスプレー・イオン源を提供する。

【解決手段】霧化ガスが供給され高電圧が印加された霧化ノズルと、該霧化ノズルと所定の角度を成して対向する導体板と、該導体板と所定の角度を成して対向する対向電極とを備え、前記霧化ノズルで霧化させた液滴を、前記導体板に衝突させ、しかる後に前記対向電極上のオリフィスに到達させるようにした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】霧化ガスが供給され高電圧が印加された霧化ノズルと、該霧化ノズルと所定の角度を成して対向する導体板と、該導体板と所定の角度を成して対向する対向電極とを備え、前記霧化ノズルで霧化させた液滴を、前記導体板に衝突させ、しかる後に前記対向電極上のオリフィスに到達させるようにしたことを特徴とするエレクトロスプレー・イオン源。

【請求項2】前記霧化ガスは、冷却されていることを特徴とする請求項1記載のエレクトロスプレー・イオン源。

【請求項3】前記霧化ノズルと前記導体板との間には、所定の電位差が設けられていることを特徴とする請求項1または2記載のエレクトロスプレー・イオン源。

【請求項4】前記導体板と前記対向電極との間には、所定の電位差が設けられていることを特徴とする請求項1、2、または3記載のエレクトロスプレー・イオン源。

【請求項5】前記霧化ノズルと前記導体板との成す角度は可変できることを特徴とする請求項1、2、3、または4記載のエレクトロスプレー・イオン源。

【請求項6】前記導体板と前記対向電極との成す角度は可変できることを特徴とする請求項1、2、3、4、または5記載のエレクトロスプレー・イオン源。

【請求項7】前記導体板は冷却されていることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、または6記載のエレクトロスプレー・イオン源。

【請求項8】前記導体板は加熱されていることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、または6記載のエレクトロスプレー・イオン源。

【請求項9】前記導体板は超音波で振動させることができることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、または8記載のエレクトロスプレー・イオン源。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、質量分析法で用いられるエレクトロスプレー・イオン源に関し、特に、低温で試料をイオン化させることを特徴とするコールド・エレクトロスプレー・イオン源に関する。

## 【0002】

【従来の技術】強い電界の中に置かれた電気伝導性の液体が電界の作用によって毛管の先端部から自然に噴霧する現象は、エレクトロスプレーと呼ばれ、古くから知られていた。1980年代前半、このエレクトロスプレーという現象が溶液試料の質量分析に応用され、エレクトロスプレー・イオン源として広く用いられるようになった。

【0003】図1は、従来のエレクトロスプレー・イオン源を示したものである。図中、1は、液体クロマトグラフ(LC)装置や溶液溜などの溶液試料供給源であ

る。溶液試料供給源1の溶液試料(例えばLC移動相)は、図示しないポンプなどによって毛管状のキャピラリー2に送られる。このキャピラリー2は、金属で作られており、内径30~100 $\mu$ m、外径150~250 $\mu$ mである。キャピラリー2に送られた溶液試料は、LCポンプまたは毛管現象により駆動されて、キャピラリー2の内部に吸い上げられ、該キャピラリー2の先端部まで到達する。

【0004】キャピラリー2と質量分析装置3の対向電極4の間には、数kVの高電圧が印加されていて、強い電界が形成されている。この電界の作用で、キャピラリー2の中の溶液試料は、大気圧下、キャピラリー2と対向電極4の間の空間に静電噴霧され、荷電液滴となって大気中に分散する。このときの溶液試料の流量は、毎分1~10マイクロリットルである。このとき生成する荷電液滴は、試料分子の回りに溶媒分子が集まってクラスター状になった帯電粒子なので、熱を加えて溶媒分子を気化させると、試料分子のイオンだけにすることができる。

【0005】荷電液滴から試料イオンを作る方法としては、キャピラリー2と対向電極4の間の空間に70℃程度に加熱した窒素ガスを供給し、そこに荷電液滴を静電噴霧することによって液滴の溶媒を気化させる方法や、質量分析装置3の対向電極4に設けられたサンプリング・オリフィス5を80℃程度に加熱して、その輻射熱、あるいは熱伝導で荷電液滴の溶媒を気化させる方法などがある。これらの方法をイオン・エバポレーションと呼んでいる。

【0006】イオン・エバポレーションによって生成した試料イオンは、対向電極4に設けられたサンプリング・オリフィス5から質量分析装置3の内部に取り込まれる。大気圧下の試料イオンを真空の質量分析装置3に導入するために、差動排気壁が構成される。すなわち、サンプリング・オリフィス5とスキマー・オリフィス6で囲まれた区画は図示しないロータリー・ポンプ(RP)で200Pa程度に排気されている。また、スキマー・オリフィス6と隔壁7で囲まれた区画は図示しないターボ・モレキュラー・ポンプ(TMP)で1Pa程度に排気されている。そして、隔壁7の後段は、TMPによって10<sup>-3</sup>Pa程度に排気され、質量分析部8が置かれている。

【0007】また、サンプリング・オリフィス5とスキマー・オリフィス6で囲まれた低真空の区画には、試料イオンの拡散を防ぐためのリングレンズ9が置かれていて、試料イオンが正イオンの場合には正電圧、試料イオンが負イオンの場合には負電圧が印加されるようになっている。また、スキマー・オリフィス6と隔壁7で囲まれた中真空の区画には、試料イオンを質量分析部8まで導くためのイオンガイド10が置かれ、高周波電圧が印加されている。

【0008】また、図1には図示されていないが、最近のシステムでは、LCの移動相など10～1000マイクロリットル／分の大流量の試料にも対応できるようにするために、キャピラリー2の周囲に霧化ガスを流せるシース管を設け、電界力だけでは霧化しきれない10マイクロリットル以上の大流量の試料溶液を、霧化ガスの力によって強制的かつ完全に霧化させるように構成した新しいタイプのエレクトロスプレー・イオン源も登場している。

【0009】エレクトロスプレー・イオン源の特徴は、試料分子のイオン化に際して、高熱をかけたり高エネルギー粒子を衝突させたりしない非常にソフトなイオン化法であるという点にある。従って、ペプチド、タンパク質、核酸などの極性の強い生体高分子をほとんど破壊することなく、多価イオンとして容易にイオン化することができる。また、多価イオンなので、分子量が1万以上のものでも、比較的小型な質量分析装置で測定することが可能である。

【0010】ところが、最近、エレクトロスプレー・イオン化法のような非常にソフトなイオン化法であっても、イオン化の際に、試料イオンの分子構造が破壊されてしまうというサンプルの例が報告されるようになった。それは、例えば、巨大な有機金属錯体、例えば、プラチナなどの遷移金属錯体の自己集合によって高度な秩序を備えた超分子化合物などの例である。これらの金属錯体は、イオンの衝撃や熱に対してのみならず、ソフトなイオン化法であるエレクトロスプレーによるイオン化に対しても不安定であり、イオン化の際に分子構造の破壊が起きる。

【0011】この問題を解決するために、最近、エレクトロスプレー・イオン源に供給される霧化ガスや液滴の脱溶媒チャンバーなどを液体窒素などの冷媒で冷却し、イオン化の際に試料イオンに熱が加わることを極力避けるようにした新しいタイプのエレクトロスプレー・イオン源が開発された（特開2000-285847号公報）。この方法は、コールド・エレクトロスプレー・イオン化法と呼ばれ、この方法により、初めて、前述のような不安定な自己集合有機金属錯体などの精密な質量数の測定が可能になった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】このようなコールド・エレクトロスプレー・イオン源の特徴は、何と言っても霧化ガスや荷電液滴の脱溶媒チャンバーなどを液体窒素などの冷媒で冷却し、試料イオンに熱が加わることを極力避けるようにしたところにある。ところが、その結果、イオンを含んだ荷電液滴中に多くの溶媒分子が取り残され、荷電液滴の十分な乾燥が得られないまま、荷電液滴が対向電極のオリフィスに取り込まれるという事態が発生することになった。

【0013】一般的に言って、脱溶媒（溶媒除去）が不

十分な液滴では、高感度な質量分析は望めない。したがって、従来のエレクトロスプレー・イオン源では、高感度な質量分析を行なうために、前述のように、穏やかに荷電液滴を加熱し、主にイオン・エバポレーションにより、イオンを生成していたのであるが、コールド・エレクトロスプレー・イオン源の場合、霧化ガスや液滴の脱溶媒チャンバーなどを冷却しているために、効果的にイオン・エバポレーションを行なわせることができないという問題があった。

【0014】本発明は、上述した点に鑑みてなされたものであり、その目的は、霧化ガスや荷電液滴の脱溶媒チャンバーなどを冷却したまま、荷電液滴を全く加熱することなく脱溶媒化して、高感度質量分析を可能にするエレクトロスプレー・イオン源を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するため、本発明にかかるエレクトロスプレー・イオン源は、霧化ガスが供給され高電圧が印加された霧化ノズルと、該霧化ノズルと所定の角度を成して対向する導体板と、該導体板と所定の角度を成して対向する対向電極とを備え、前記霧化ノズルで霧化させた液滴を、前記導体板に衝突させ、しかる後に前記対向電極上のオリフィスに到達させるようにしたことを特徴としている。

【0016】また、前記霧化ガスは、冷却されていることを特徴としている。

【0017】また、前記霧化ノズルと前記導体板との間には、所定の電位差が設けられていることを特徴としている。

【0018】また、前記導体板と前記対向電極との間には、所定の電位差が設けられていることを特徴としている。

【0019】また、前記霧化ノズルと前記導体板との成す角度は可変できることを特徴としている。

【0020】また、前記導体板と前記対向電極との成す角度は可変できることを特徴としている。

【0021】また、前記導体板は冷却されていることを特徴としている。

【0022】また、前記導体板は加熱されていることを特徴としている。

【0023】また、前記導体板は超音波で振動させることができることを特徴としている。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を説明する。図2は、本発明にかかるエレクトロスプレー・イオン源の一実施例を示したものである。図中11は、試料溶液を通すキャピラリーである。キャピラリー11の周囲には、霧化ガスを通すためのシース管12が設けられ、キャピラリー11と合わせて霧化ノズル13を構成している。霧化ガスには、例えば、窒素ガスや炭酸ガスなどの不活性ガスが用いられる。



【0025】これらの霧化ガスは、不安定試料の分子構造が熱によって破壊されないようにするため、予め低温に冷却されていることが望ましい。従って、そのガス源としては、液体窒素や液化炭酸ガスなどが用いられる。

【0026】霧化ノズル13の前方には、霧化ノズル13に対して所定の角度だけ傾斜させて配置させたステンレスなどでできた導体板14が置かれている。霧化ノズル13と導体板14との間には、通常、3kV程度の電位差が設けられ、霧化ノズル13から導体板14に向かって試料溶液の静電噴霧が起きるように構成されている。また、導体板14の置かれた向きに対して所定の角度だけ傾いた方向には、質量分析装置の対向電極15が配置されている。導体板14と対向電極15との間には、通常、0～5kV程度の電位差が設けられている。また、対向電極15の中心付近には、試料イオンを質量分析装置内に取り込むためのサンプリング・オリフィス16が開口している。これらの諸ユニットは、図示されない冷却された脱溶媒チャンバー内に置かれている。

【0027】このような構成を持った本発明のエレクトロスプレー・イオン源は、次のように動作する。まず、霧化ノズル13から低温の霧化ガスと電界の作用とによって静電噴霧された荷電液滴は、霧化ノズル13に対して所定の角度だけ傾斜させて配置された導体板14に向けて飛行し、導体板14に衝突することによって粉碎される。これにより、試料液滴はより微細な荷電液滴に変化して、脱溶媒化（溶媒除去）の進行が促される。溶媒分子を取り除かれた荷電液滴は、ほとんど試料イオンだけの状態となった後、導体板14に対して所定の角度だけ傾斜させて配置された対向電極15に向かって飛行し、対向電極15の中心付近に設けられたサンプリング・オリフィス16から質量分析装置内に取り込まれる。その結果、低温での静電噴霧にもかかわらず、溶媒分子の除去が進行しているため、高感度な質量分析を行なわせることができる。

【0028】尚、本発明には、さまざまな変形が可能である。例えば、霧化ノズル13と導体板14との成す角度、および／または、導体板14と対向電極15との成す角度は、任意に可変できるように構成されていても良い。これにより、試料イオンの飛行方向の微調節が可能になり、サンプリング・オリフィス16への試料イオンの取り込み効率を高めることができる。

【0029】また、荷電液滴を衝突させる導体板14

は、予め、低温に冷却されていても良い。これにより、不安定試料が導体板14に衝突した際の、導体板14の熱による衝撃を抑えることができる。

【0030】また、荷電液滴を衝突させる導体板14は、予め、適度の温度に加熱されていても良い。これにより、導体板14の表面に溜まる噴霧液の溜まりが除去されて、導体板14の表面を常時清浄に保つことができる。荷電液滴が導体板14に衝突する時間は極めて短く、また、実際の衝突表面のイオン（衝突に関与するイオン）は少数であるので、衝突による試料の熱分解や生成した試料イオンのディスチャージなどの影響は少ない。

【0031】また、荷電液滴を衝突させる導体板14は、超音波で振動させることができるように構成されていても良い。これにより、荷電液滴の衝突に際して、荷電液滴の粉碎効率を高めることができる。

【0032】

【発明の効果】以上述べたごとく、本発明のエレクトロスプレー・イオン源によれば、霧化ガスが供給され高電圧が印加された霧化ノズルと、該霧化ノズルと所定の角度を成して対向する導体板と、該導体板と所定の角度を成して対向する対向電極とを備えたので、前記霧化ノズルで霧化させた荷電液滴を前記導体板に衝突させ、粉碎することによって、低温の状態で荷電液滴の脱溶媒化（溶媒除去）を促進させることが可能になった。その結果、溶媒分子をほとんど含まない荷電液滴を質量分析装置に取り込ませることが可能になり、高感度でイオンの質量数を分析することが可能になった。

【図面の簡単な説明】

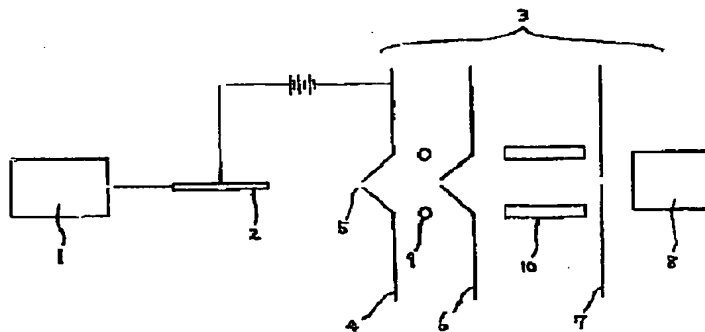
【図1】従来のエレクトロスプレー・イオン源を示す図である。

【図2】本発明にかかるエレクトロスプレー・イオン源の一実施例を示す図である。

【符号の説明】

1 溶液試料供給源、2 キャピラリー、3 質量分析装置、4 対向電極、5 サンプリング・オリフィス、6 スキマー・オリフィス、7 隔壁、8 質量分析部、9 リングレンズ、10 イオンガイド、11 キャピラリー、12 シース管、13 霧化ノズル、14 導体板、15 対向電極、16 サンプリング・オリフィス。

【図1】



【図2】

